



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 25 952 A 1**

⑲ Aktenzeichen: P 42 25 952.5
⑳ Anmeldetag: 6. 8. 92
㉑ Offenlegungstag: 10. 2. 94

⑥ Int. Cl. 5:
G 02 B 1/00
G 02 F 1/35
C 08 F 292/00
C 08 G 83/00
C 03 C 14/00
// (C08F 292/00,
220:28)C08F 220:12,
230:08,G01N 27/26,
21/00

DE 42 25 952 A 1

⑦ Anmelder:
Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743 Jena, DE

⑧ Erfinder:
Franke, Georg, O-5300 Weimar, DE; Schubert,
Ralph, O-4090 Halle-Neustadt, DE; Kaps, Christian,
O-6900 Jena, DE

⑥A Hochtransparente langzeitstabile optische Komposite-Körper

DE 42 25 952 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12. 93 308 066/202

8/49

Beschreibung

Die Erfindung betrifft hochtransparente, langzeitstabile optische Komposite-Materialien auf der Basis von mesopörischen Oxidglassubstraten, welche organische Polymere und verschiedene optisch wirksame Komponenten enthalten.

Diese Komposite-Materialien sind für den Einsatz auf dem Gebiet der linearen und nichtlinearen Optik (Steilkanten-Filtermaterial bzw. optisches Material mit intensitätsabhängiger Transmission oder Exinktion) in diskreten, aber auch integriert-optischen Bauelementen geeignet. Darüberhinaus gestattet die Erfindung auch die Realisierung von wellenoptischen, chemischen Sensoren für das umgebende gasförmige oder flüssige Medium in diskreter faseroptischer oder auch in integriert-optischer Form.

Optische Materialien für den skizzierten Einsatz müssen mehrere Bedingungen erfüllen:

- hinreichende optische Transparenz
- Gehalt an optisch wirksamen Komponenten für Anwendungen im Spektralbereich UV-VIS bis NIR (lineare und nichtlineare optische Effekte)
- Langzeitstabilität gegen Atmosphärien bzw. bei gewöhnlichem Temperaturwechsel
- Möglichkeit zur Mikrostrukturierung von monolithischen optischen Körpern, d. h. zum Realisieren von integriertoptischen Strukturen mit erhöhter Brechzahl zum Zwecke der Lichtführung bzw. von lokalen Bereichen mit optimaler Wechselwirkung des geführten Lichtes mit dem angrenzenden Medium (Superstrat: Gas, Flüssigkeit, Lösung) für sensorische Zwecke
- Formbeständigkeit und feintoptische Bearbeitbarkeit.

Das reaktive Abscheiden von Halbleitermikrokristallen als optisch wirksames Partikel in porösen Gläsern ist ein bekanntes Verfahren zur Erzeugung von Kantenfiltermaterial im UV-VIS-Bereich, welches zugleich eine sättigbare Absorption (nichtlinearer Effekt) aufweist (N.F. BORRELLI und J.C. LUONG, SPIE Vol. 866, Mat and Technol. for Opt. Commun. (1987), S. 104 oder JP 03,109,236).

Ebenso sind Versuche beschrieben, um in porösen Gläsern organische Farbstoffe einzuführen und im mehr oder weniger mit Lösungsmittel behaftenden Zustand die Laser-Lichtemission anzuregen (G.B. Aitsuler et al., Kvantovaja elektronika 10 (1983) 1222 und 12 (1985) 1094).

Insgesamt verbleibt jedoch die geringe optische Transmission solcher poröser Materialien infolge der Brechzahl Differenz zwischen Glasgerüst (Kieselglas: 1,46) und Pore (Luft: 1,00) als nachteilige Eigenschaft insbesondere bei größeren Glasdicken bestehen. Deshalb hat es nicht an Versuchen gefehlt, durch Einbringen von Polymeren geeigneter Brechzahl die optische Transparenz zu erhöhen. So konnten aber durch Polymethylmethacrylat-Vorfüllung einer 1 mm dicken porösen Glasprobe bei einer Wellenlänge $\lambda = 550$ nm nur Transmissionswerte unter 70% erreicht werden (F.M. Aliev et al. Vyskomolekularnye soedinenija 29 (1987) 3223). Ebenso läßt z. B. das Auspolymerisieren mit Tricyclodecyl-methacrylat die für Methacrylate in Kieselgläsern typische Reststreuung erwarten, wodurch die Transparenz in nur ungenügendem Maße verbessert werden kann (JP 03,97,639; s. auch Polymethine in JP 63,241,527).

Andererseits wurden im Patent EP 22 87 093 A2 optische Komposite beschrieben, die durch Einführen von verschiedenen Oligo- bzw. Polymeren mit Molekulargewichten kleiner als 1000 hergestellt wurden und auf Grund großer delokalisierten π -Elektronensysteme ein nichtlineares optisches Verhalten ($\chi^{(2)}$ - oder $\chi^{(3)}$ -Effekte) zeigen. Solche, relativ kleinen Polymere bedingen eine begrenzte Langzeitstabilität mit merklich abnehmender optischer Transparenz.

Auch festhaftende Polymer-Glasverbunde wie sie von Polysiloxanen oder Polybutadienepoxiden bekannt sind (U. Deschler et al. Angew. Chem. 98 (1986) 237, G. Heublein et al. Makromol. Chem. 190 (1989) 9) führen in mesopörischen Oxidgläsern (Porendurchmesser: $3 < d < 10$ nm) nur zu getrübbten Produkten. Ebenso ist der Eintrübungseffekt zu beobachten, wenn geschmolzene Alkane in porösen Gläsern plastisch erstarren oder auch Monomere wie Styrol auspolymerisieren.

Auch Sol-Gelprozesse (L.C. Klein et al. J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 97, Polym. Progr. 32 (1991) 519) kommen zur Herstellung von den zu entwickelnden anorganisch-organischen Kompositen nicht in Frage.

Sol-Gel-Technologien zur Bildung monolithischer optischer Körper zeichnen sich weiterhin durch das nachteilige Entstehen verschiedener Nebenprodukte wie Alkohole und Wasser aus, weswegen sich auch zur Mesoporenausfüllung grundsätzlich die Polykondensationsreaktion als alleiniger Reaktionstyp ausschließt.

Für die Verwendung von mesopörischen monolithischen Oxidgläsern als Substrate für die zu entwickelnden optischen Komposite-Körper sprechen jedoch wiederum verschiedene Lösungsvarianten zur Erzeugung von Brechzahlverteilungen durch lokale Füllprozesse (US-P 4,183,620; US-P 4,816 376).

Aufgabe der Erfindung ist es, lichttransparente, langzeitstabile optische Komposite mit wirksamen Komponenten für ausgewählte optisch lineare und nichtlineare Effekte im weiten Spektralbereich vom UV-VIS bis NIR zu entwickeln, die zugleich eine hinreichende Formstabilität und die Möglichkeit zur feintoptischen Bearbeitung sowie zur Mikrostrukturierung und Ausbildung von sensorischen Materialbereichen zulassen. Diese Gesamtheit von Anforderungen ist nur durch die Verwendung von monolithischen optischen Substratkörpern zu erfüllen.

Aufgabe der Erfindung ist es also, monolithische Substrate aus mesopörischen Oxidgläsern, die eine Vielfalt an optisch wirksamen Komponenten enthalten können, so mit speziellen Polymeren auszufüllen, daß ein hochtransparenter Komposite-Körper mit hinreichender Langzeitstabilität und Temperaturwechselbeständigkeit entsteht. Nur auf diese Weise wäre es möglich, die Vorzüge der Präparationsvielfalt der optisch wirksamen Komponenten unter milden Bedingungen ("Soft Chemistry": $T < 200^\circ \text{C}$ für reaktive Abscheidung von anorganischen Halbleiterpartikeln oder für eine optimale Einbettung von organischen Farbstoffmolekülen) mit den Vorteilen eines monolithischen Glaskörpers (Formbeständigkeit, Mikrostrukturierbarkeit) zu verbinden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein mesopörser monolithischer Oxidglaskörper mit einem oder mehreren organischen Polymeren der Brechzahl $n_{D, \text{Mes}}^{20} = 1.46 \pm 0.04$ in spezieller Weise reaktiv ausgefüllt ist. Unerwartet: hohe optische Transparenzen und chemische Stabilitäten zeigen sich, wenn der Porenraum mit Polymeren verfüllt wird, welche durch Kondensations- und Polymerisationsreaktionen in einem Mehrstufenprozeß entstanden sind und sich darüber hinaus durch eine hinreichende mechanische Flexibilität des verzweigten Polymerkettensystems auszeichnen.

Das Mesoporensystem kann je nach Verwendungszweck des optischen Komposite-Körpers vorteilhaft verschiedene, optisch wirksame Komponenten wie nichtoxidische Halbleiter-Nanokristalle oder auch thermisch empfindliche organische Farbstoffe enthalten, die langzeitstabil — bei zugleich hoher optischer Grundtransparenz — mittels der Polymere eingebettet sind. Die erfindungsgemäße Lösung erlaubt die Optimierung der energetischen Wechselwirkung zwischen der optisch wirksamen Komponente und dem Substratbett (Porenninnenwand, Polymer) entsprechend dem zu nutzenden optische Effekt. Durch lokale Unterschiede im Anteil von Polymeren und optisch wirksamen Komponenten ist eine Mikrostrukturierung in der Oberfläche eines Komposite-Körpers möglich.

Mit den erfindungsgemäßen hochtransparenten, langzeitstabilen Komposite-Körpern ist es möglich, weit über den gegenwärtigen Stand der Technik hinausgehend in diskreten und auch integriert-optischen Bauelementen die Vielfalt optischer Eigenschaften von anorganischen Halbleiterpartikeln oder gelösten organischen Farbstoffen technisch zu nutzen.

Das Wesen der Erfindung soll an folgenden Ausführungsbeispielen erläutert werden. Die mesopörsen Oxidglaskörper mit Porendurchmesser von 4 bis 10 nm wurden nach dem bekannten Vykor-Verfahren (E.M. Nordberg, J. Amer. Ceram. Soc. 27 (1944) 299; F. Jankowski und W. Heyer; Poröse Gläser, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982), aus Gläsern des Systems $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ hergestellt. Die Proben wurden nach dem Extrahieren der Natriumboratsphase in destilliertem Wasser ausgekocht und bei 80°C 2 Stunden getrocknet.

In Tabelle I sind unter Bezeichnung 1 bis 8 Beispiele für die erfindungsgemäßen hochtransparenten, langzeitstabilen optischen Komposite-Materialien zusammengestellt. Außer im Ausführungsbeispiel 5 wurden stets mesopörsen Körper mit folgenden Daten verwendet: Porendurchmesser (6 ± 0.5) nm; BET-Oberfläche (100 ± 10) m^2/g ; Porenvolumen (0.15 ± 0.005) cm^3/g . Im Beispiel 5 waren die Proben durch 4 nm, 140 m^2/g und 0.17 cm^3/g gekennzeichnet.

Die Figuren I bis III geben experimentelle Transmissionsspektren von einigen erfindungsgemäßen Komposite-Materialien im UV-VIS- bzw. NIR Spektralbereich wieder (Zahlen entsprechen den Ausführungsbeispielen in Tab. 1; I = Probendicke). In den Figuren IV und V sind die an den Ausführungsbeispielen 6 und 8 gemessenen relativen Erhöhungen der Transparenz bei Vergrößerung der Laser-Intensität ($\lambda = 615$ nm) dargestellt.

Tabelle 1

Erfindungsge- made kompo- nenten und Handhabung	1	Ausführungsbeispiel 3	4
Einbringen der optisch wirksamen Komponente	---	---	---
Modifizierung der Poren- Innenwand	MAOPTS-Dampf 100 °C; 1h (reduzierter Druck: 1 kPa)	MAOPTS-Dampf 100 °C; 1h (reduzierter Druck: 1kPa)	MAOPTS-Dampf 100 °C; 1h (reduzierter Druck: 1kPa)
Ausfüllen des Restporen- volumens	n-BMA (mit 10 g/liger NaOH ausgeschüttelt, vakuumdestilliert) Kopolymerisation: 150 °C; 2h abkühlung mit etwa 1 K/min	TECMA mit BME (1. ma.4) evakuem-Tränkung: 25 °C Kopolymerisation: 150 °C; 15 min; UV-Hg-Lampe	MAOPTS mit DBPO evakuem-Tränkung: 25 °C Kopolymerisation: 100 °C; 15 min
Nachbehand- lung Bezug zu Fig.	---	Fig. I	Fig. I
			Fig. II

Ammoniakalische Lsg.
von Cd^{2+} und SSeO_4^{2-}
im Molverhältnis 1:15,
im Penetration unter
Eiskühlung
thermische Zersetzung:
70 °C
Auskochen mit dest. H_2O
trocknung: 80 °C; 2h
wie bei Bsp. 3

wie bei Bsp. 3

Fig. II

Fig. I

Fig. I

Erfindungsge- mäßige Komponenten und Handhabung	5	Ausführungsbeispiel 6	7	8
Einbringen der optisch wirksa- men Komponente	wäßrige CdCl ₂ -Lsg. (0,1 molar) •Tränkung: 80°C; 2h •H ₂ S-Gasbehandlung: feucht, 2h •Auskochen mit dest. H ₂ O •Trocknung: 80°C; 2h	kaltgestützte Lsg. von Dispersionsrot in Essigsäureethylester •Tränkung •Trocknung: 80°C; 2h •Auskochen mit dest. H ₂ O •Trocknung: 80°C; 2h	a) wäßrige CdCl ₂ -Lsg. wäßrige CdCl ₂ - (0,1 molar) Lsg. (0,1 molar) b) wäßrige BiONO ₃ -Lsg. (0,1 molar) in 3-molarer HCl c) wäßrige HCl-Lsg. (0,1 molar) •Tränkung: 80 °C; 2h •H ₂ S-Gasbehandlung feucht, 2h •Auskochen mit dest. H ₂ O •Trocknung: 80°C; 2h •H ₂ Se-Gasbe- handlung un- ter strengem Luftaus- schluß: 2h •Vertreiben von über- schüssigem H ₂ S-Gas durch strö- mendes Ar	
Modifizierung der Poren- innenwand	wie bei Bsp. 2	wie bei Bsp. 3	---	---
Ausfallen des Restporen- volumens	TEGMA mit DBPO •vakuum-Tränkung •Polymetrisation: 120 °C; 1h	wie bei Bsp. 3	---	---
Nachbehand- lung Bezug zu Fig.	Fig. II	Fig. II, V	Fig. III	Fig. V
Erläuterungen	NAOPTS: Methacrylsäure-oxypropyl-trimethoxysilan	DBPO:	Dibenzoyl-peroxid	
n-BMA: n-Butyl-methacrylat		BME:	Benzoin-methylether	
TEGMA: Triethylenglykol-dimethacrylat				

Patentansprüche

1. Hochtransparenter, langzeistabiler optischer Komposit-Körper, dadurch gekennzeichnet, daß ein mesopores monolithischer Oxidglaskörper (Porendurchmesser: 3 nm < d < 10 nm) ein oder mehrere organische Polymere der Brechzahl $n_{D, Mon}^{20} = 1,46 \pm 0,04$ enthält, wovon mindestens ein Monomer über mindestens eine Kondensationsfähige und eine Polymerisationsfähige Gruppe eingebunden ist, deren intramolekularer Abstand durch wenigstens sieben kovalente Einfachbindungen realisiert ist.
2. Komposit-Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein zusätzlich eingeführtes Monomer über mindestens zwei Polymerisationsfähige Gruppen eingebunden ist.
3. Komposit-Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein zusätzlich eingeführtes Monomer

über mindestens eine polymerisationsfähige Gruppe eingebunden ist und mindestens eine Seitenkette einer Mindestmolmasse von 100 g/mol enthält.

4. Composite-Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im verzweigten Mesoporensystem eine optisch wirksame Komponente eingebracht ist.

5. Composite-Körper nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die optisch wirksame Komponente ein nichttoxisches Chalkogenid-Partikel ist und eine Absorptionssteilkante sowie nichtlineare optische Effekte im Spektralbereich VIS-NIR aufweist.

6. Composite-Körper nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die optisch wirksame Komponente ein organischer Farbstoff ist und die für bestimmte Farbstofflösungen vorteilhaften optischen Eigenschaften wie eine Absorptionssteilkante sowie nichtlineare optische Effekte im Spektralbereich UV-VIS aufweist.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

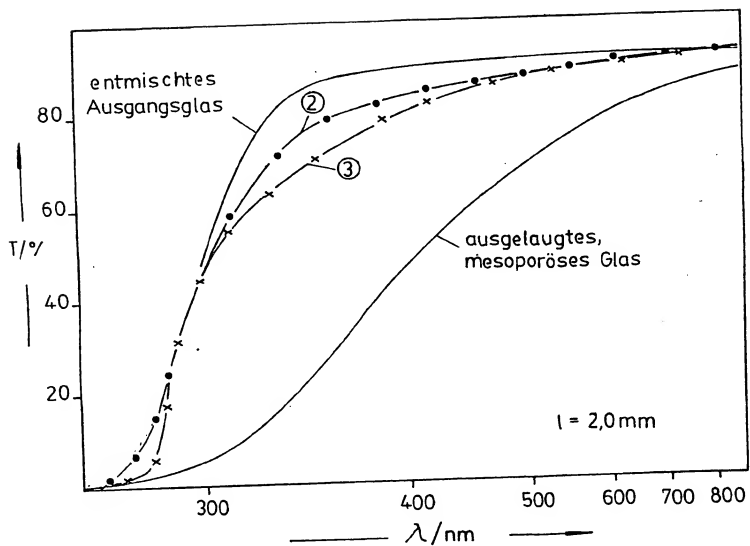


Fig. I

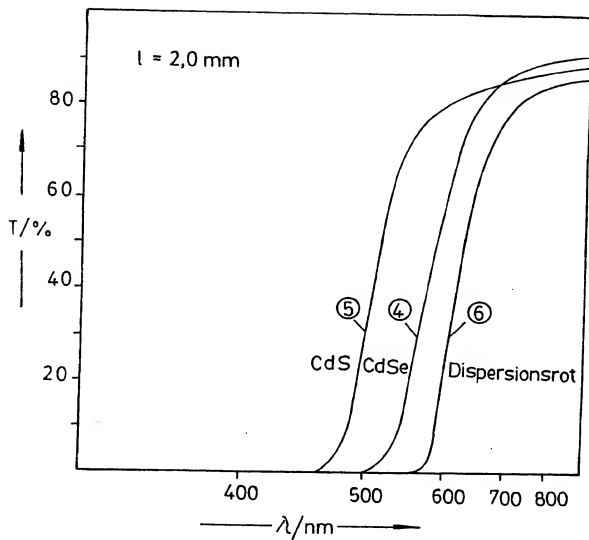


Fig. II

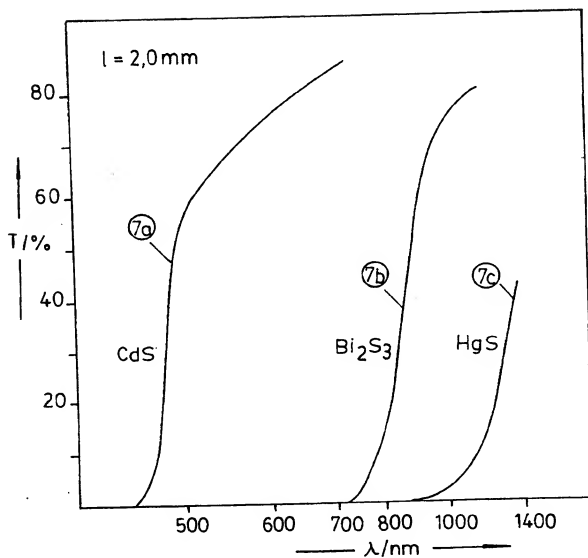


Fig. III

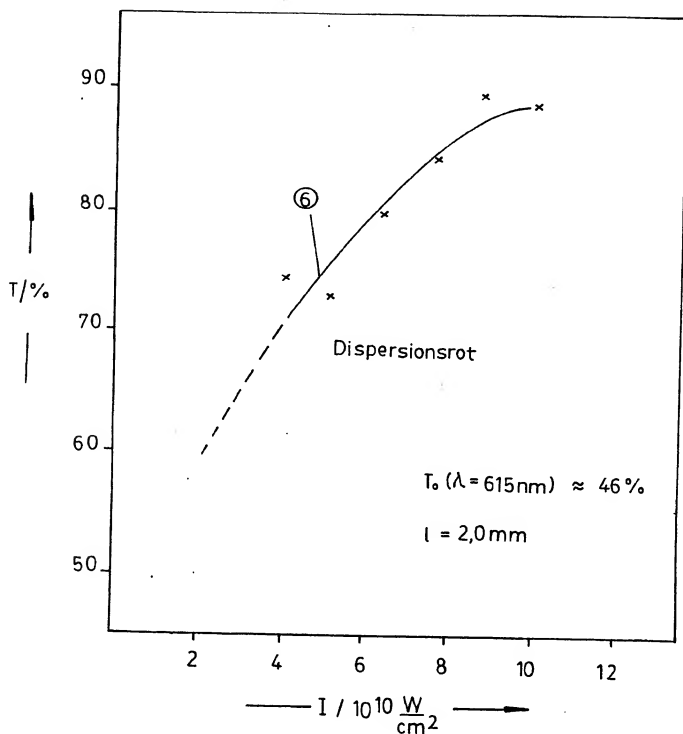


Fig. IV

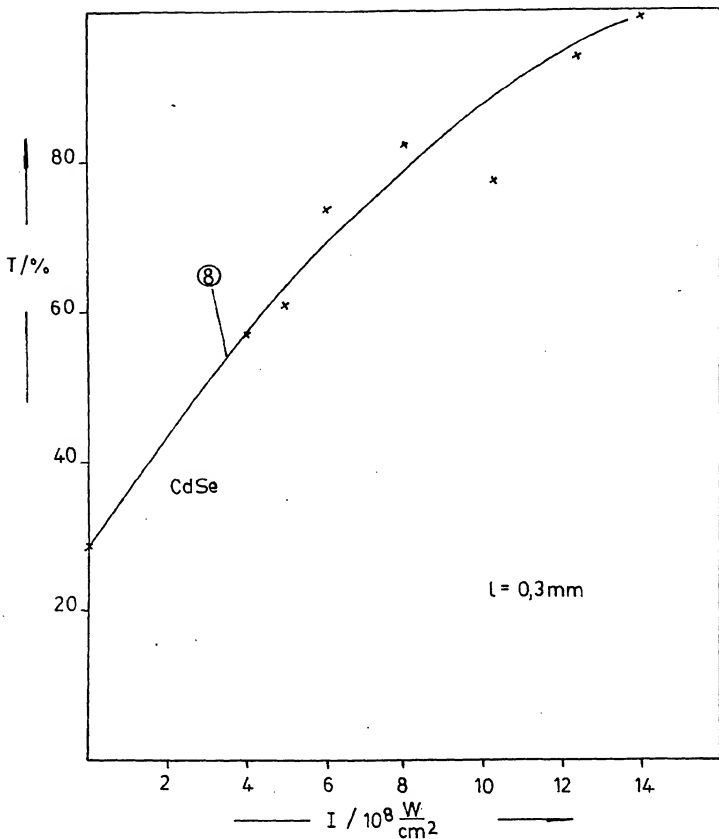


Fig.V